








FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE OBTAINED THEREFROM**Publication number:** WO0157134**Publication date:** 2001-08-09**Inventor:** YAMANAKA KATSUHIRO (JP); KOYA KAZUHIKO (JP); TAKETANI YUTAKA (JP)**Applicant:** TEIJIN CHEMICALS LTD (JP); YAMANAKA KATSUHIRO (JP); KOYA KAZUHIKO (JP); TAKETANI YUTAKA (JP)**Classification:****- international:** C08L51/04; C08K5/51; C08K5/527; C08K5/5357; C08L51/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08L51/04; C08K5/521; C08L101/00**- European:** C08K5/51; C08K5/527; C08K5/5357**Application number:** WO2000JP04850 20000719**Priority number(s):** JP20000027689 20000204**Also published as:** EP1262519 (A1)
 JP2001214024 (A)**Cited documents:** JP60079048
 JP11256022
 JP5295249
 JP6179823
 JP9241422
more >>**Report a data error here****Abstract of WO0157134**

A flame-retardant resin composition which comprises (A) 100 parts by weight of a resin ingredient (component (a)) comprising at least 50 wt.% impact-resistant polystyrene and (B) 1 to 50 parts by weight of a phosphorus compound (component (b)) represented by the formula (I). In the formula, A and A' are the same or different and each represents -OR or -Q, wherein R and Q each represents C1-12 alkyl, C5-10 cycloalkyl, C7-20 aralkyl, or C6-15 aryl. The polystyrene resin composition and a molded article thereof contain substantially no halogens and have heat resistance, in particular, a high level of deflection temperature under load.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月9日 (09.08.2001)

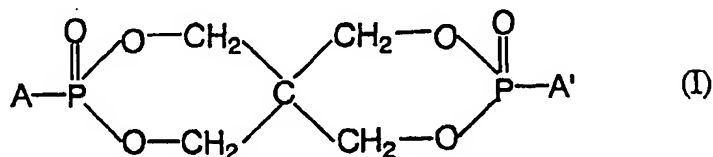
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/57134 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 51/04, 101/00, C08K 5/521 (YAMANAKA, Katsuhiko) [JP/JP]. 古屋和彦 (KOYA, Kazuhiko) [JP/JP]. 竹谷 豊 (TAKETANI, Yutaka) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04850
- (22) 国際出願日: 2000年7月19日 (19.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-027689 2000年2月4日 (04.02.2000) JP (74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中克浩
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品



represents -OR or -Q, wherein R and Q each represents C₁₋₁₂ alkyl, C₅₋₁₀ cycloalkyl, C₇₋₂₀ aralkyl, or C₆₋₁₅ aryl. The polystyrene resin composition and a molded article thereof contain substantially no halogens and have heat resistance, in particular, a high level of deflection temperature under load.

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition which comprises (A) 100 parts by weight of a resin ingredient (component (a)) comprising at least 50 wt.% impact-resistant polystyrene and (B) 1 to 50 parts by weight of a phosphorus compound (component (b)) represented by the formula (I). In the formula, A and A' are the same or different and each

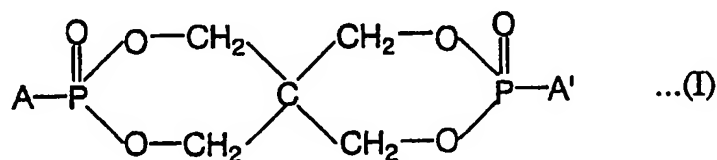
[続葉有]

WO 01/57134 A1



(57) 要約:

- (A) 耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも50重量%含有する樹脂成分（成分a）100重量部および
- (B) 下記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分b）1～50重量部、よりなる難燃性樹脂組成物。



但し式中AおよびA'は同一もしくは異なり、-ORまたは-Qを示す。ここでRおよびQは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

本発明によれば、実質的にハロゲンを含有せず、耐熱性、殊に高水準の荷重たわみ温度を有するポリスチレン樹脂組成物および成形品が提供される。

明 細 書

難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品

5 発明の詳細な説明

発明の属する技術分野

本発明は難燃性のポリスチレン樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は耐熱性に優れかつ耐衝撃性が良好な難燃性のポリスチレン樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。また本発明は高水準の荷重たわみ温度を有しかつ実質的にハロゲン含有しない難燃性のポリスチレン樹脂組成物およびそれからの成形品にも関する。

従来の技術

ポリスチレン樹脂は耐衝撃性に優れ、さらに成形性も優れていることから、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品など多岐の分野で使用されているが、ポリスチレン樹脂の易燃性のために、その用途は制限されている。ポリスチレン樹脂の難燃化の方法としてはハロゲン化合物、リン化合物または無機化合物を難燃剤として添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、製品の安全性を高めるためにオフィスオートメーション機器や、家電製品の成形品には、アメリカの規格であるアンダーライターズラボラトリー（UL）社のサブジェクト 94 にもとづく難燃試験の規制が年々厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。

従来、ポリスチレン樹脂の難燃性を向上させる方法として、例えばポリスチレン樹脂、メラミン等の窒素化合物、ポリオールおよび有機リン酸エステルからなる樹脂組成物（特開平 4-117442 号公報）およびゴム変性ポリスチレン樹脂とハロゲン化合物からなる着火溶融滴下型自己消炎性ポリスチレン樹脂組成物（特公平 6-43542 号公報）が知られている。しかしながら、これらの樹脂組成物は難燃性が十分ではなく、その使用範囲に限られるという問題があった。

さらに、近年、ハロゲン化合物が環境に悪影響を及ぼすという報告がなされ、樹脂成形品は欧州を中心としてノンハロゲン化の動きが盛んになってきた。そのため難燃剤においてもノンハロゲンタイプの需要が高まり、各樹脂に対するノンハロゲンタイプの難燃剤の開発が盛んに行われるようになった。ところが、ポリ
5 スチレン樹脂のノンハロゲンによる難燃化に関しては、これまでは、その易燃性から困難とされてきた。

かかる分野の公知技術として、特開平 8-176396 号公報や特開平 8-120152 号公報では特定のゴム変性ポリスチレン樹脂とリン含有難燃剤との樹脂組成物が開示され、具体的には、リン含有難燃剤としてトリフェニルホスフェ
10 ートおよびその誘導体あるいは赤リンが使用され、熔融滴下自己消火性の難燃性が発現することが示されている。しかしながら、トリフェニルホスフェートおよびその誘導体を使用した組成物は、可塑効果によって流動性を上げ、着火熔融滴下を容易にして難燃性を発現したものであり、かかる樹脂組成物は、耐熱性が著しく低下し、実用性に乏しいという欠点がある。赤リンを用いた場合は、難燃性
15 を発現するには比較的多量配合する必要がある、そのため樹脂組成物の押出成形時に有毒なホスフィンガスが発生し易く、その上赤リンの取り扱いが難しい等の問題があり、また得られる樹脂組成物が赤リン特有の褐色になり、その使用範囲が限られるという欠点がある。

また、特開平 8-311278 号公報では、ゴム変性ポリスチレン樹脂、有機
20 リン化合物単量体と有機リン化合物縮合体およびシリコンオイルからなり、該有機リン化合物中に上記単量体を 50～100 重量%含むことを特徴とする熔融滴下自己消火性難燃性樹脂組成物が開示されている。具体的には、ゴム変性ポリスチレンの還元粘度は 0.53 dl/g のものが使用されており、かかる樹脂組成物も耐熱性および耐衝撃性に劣り、実用性に乏しいという欠点がある。

25 このように、従来のゴム変性ポリスチレン樹脂組成物においては、難燃性はある程度達成されるが耐熱性に劣り、殊に OA 機器ハウジング等の高い耐熱性を要求される用途に使用することは困難であり、その改善が求められている。

発明が解決しようとする課題

本発明の第1の目的は、着火溶融滴下型の難燃性、すなわちUL 94規格のV-2レベル以上の難燃性を達成することができ、かつ耐熱性に優れたポリスチレン樹脂組成物を提供することにある。

- 5 本発明の第2の目的は、耐衝撃性が高水準を維持し、荷重たわみ温度の低下が少なくかつ難燃性のゴム変性ポリスチレン樹脂組成物を提供することにある。

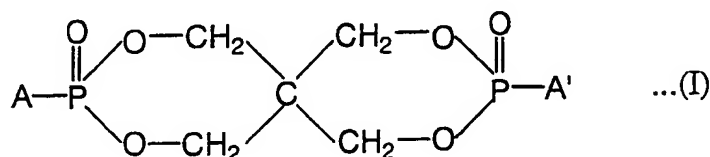
本発明の第3の目的は、荷重たわみ温度、耐衝撃性および難燃性がいずれもバランスよく高水準であって、実質的にハロゲンを含むしないゴム変性ポリスチレン樹脂組成物を提供することにある。

- 10 本発明の他の目的は、OA機器のハウジングおよび容器などに有利に利用できる難燃性のゴム変性ポリスチレン樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、

- 15 (A) 耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも50重量%で含有する樹脂成分(成分a) 100重量部および
(B) 下記一般式(I)で表されるリン含有化合物(成分b) 1~50重量部、
よりなる難燃性樹脂組成物によって達成される。



20

但し式中AおよびA'は同一もしくは異なり、-ORまたは-Qを示す。ここでRおよびQは、炭素数1~12のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基または炭素数6~15のアリール基を示す。

- 25 本発明の前記一般式(I)で表されるリン含有化合物(成分b)の一部の化合物が、難燃剤として使用されることは知られている。特開昭54-157156

号公報には、ジメチルペンタエリスリトールジホスホネート、ジメチルペンタエリスリトールジホスフェートおよびジフェニルペンタエリスリトールジホスホネートに代表されるスピロ環を有するジホスホネートをポリカーボネート樹脂の難燃剤として利用することが記載されている。この公報記載の発明はポリカーボネート樹脂の難燃化が前記ジホスホネートの配合によって増加することを単に教示するに過ぎない。

さらにペンタエリスリトールジホスフェートまたはペンタエリスリトールジホスホネートを難燃剤として含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が米国特許第4, 178, 281号明細書に記載されている。この米国特許には、芳香族ポリカーボネート樹脂あるいはそれとABS樹脂との混合物の難燃化について記載されているが、それ以外の樹脂について何らの説明もない。

ポリフェニレンテールおよび耐衝撃性ポリスチレンよりなる特定の樹脂混合物に、ペンタエリスリトールジホスホネートを配合した難燃性の樹脂組成物が米国特許第4, 162, 278号明細書に記載されている。この米国特許は前記特定の樹脂混合物に対してV-0またはV-1の規格を満足する難燃性が達成されたことを単に教示しているに過ぎず、また実施例には具体的な組成比が記載されていない。

またジ置換フェニルのペンタエリスリトールジホスフェートを難燃剤とする樹脂組成物が特開平5-92986号公報に記載されている。このジホスフェートのジ置換フェニル基は、2, 6位にメチル基やtert-ブチル基の如き立体障害基を置換基として有するジ置換フェニル基である。この特定構造のジ置換フェニルペンタエリスリトールジホスフェートは、置換基を有しないジホスフェートに比べて樹脂に対して熱安定性が優れていることが記載されている。この公報には、対象とする樹脂について特に限定がなく、極めて広範囲の樹脂が例示されているが、具体的に効果が確認されているのは、ポリフェニレンエーテルを主体とする樹脂およびポリカーボネート樹脂である。

本発明によれば、前記ジホスホネートまたはジホスフェートを含むスピロ環を有する特定構造のリン含有化合物を耐衝撃性ポリスチレン樹脂に配合すると、難

燃化が増大されること以外に耐熱性の低下、殊に荷重たわみ温度の低下が驚くほど少なくなることが見出された。

後述する実施する実施例および比較例から明らかなように、本発明の好ましい配合条件下では、リン含有化合物の配合によって、耐衝撃性ポリスチレン樹脂自体が有する荷重たわみ温度が実質的に低下しないかまたはある場合には若干上昇することさえあることが見出された。この耐熱性の低下が少ない現象は、本発明のリン含有化合物と耐衝撃性ポリスチレン樹脂との組合せによる特異的挙動と思われる。

耐衝撃性ポリスチレン樹脂の難燃剤として、通常よく知られた例えばトリフェニルホスフェート（TPP）やビス（ノニルフェニル）フェニルホスフェート（BNPP）を使用した場合、荷重たわみ温度の大幅な低下を余儀なくされることから、本発明の樹脂組成物における樹脂とリン含有化合物の組合せが特異な効果を奏することが理解できる。耐衝撃性ポリスチレンの荷重たわみ温度に代表される耐熱性が難燃化にもかかわらず、高水準に維持されることは、その利用価値および利用分野の拡大をもたらすことになる。その上本発明の樹脂組成物は、耐衝撃性の低下は少なく、耐衝撃性ポリスチレン樹脂の本来の利点は保持されている。

以下、本発明の樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物において成分 a としての耐衝撃性ポリスチレン樹脂は、通常“HIPS”と称される衝撃性の改良されたポリスチレン樹脂である。一般的には、HIPSはゴム変性されたポリスチレン樹脂を意味する。

このゴム変性スチレン樹脂は主に芳香族ビニル重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体を必須成分とする単量体混合物を加えて公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレンーブタジエン）等のジエン型ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレングム、クロロプレングム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリルゴムおよびエチ

レンープロピレンージエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン型ゴムが好ましい。

上記ゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な単量体混合物中の必須成分である芳香族ビニル単量体は、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、

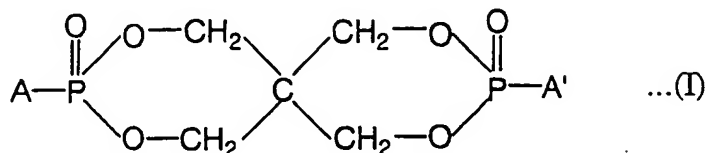
5 パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

上記ゴム変性ポリスチレン樹脂中のゴム状重合体成分の含有量は1～15重量%、好ましくは1～10重量%、より好ましくは2～8.5重量%であり、芳香族ビニル重合体成分の含有量は99～85重量%、好ましくは99～90重量%、より好ましくは98～91.5重量%である。この範囲内では得られる樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性および剛性のバランスが向上し、また、不飽和結合が少なく酸化され難くなり熱安定性に優れるため好ましい。

本発明におけるゴム変性ポリスチレン樹脂の分子量の尺度である還元粘度 η_{sp}/C （0.5g/dlのトルエン溶液を30℃で測定）は、0.2～1.5dl/gであり、好ましくは0.4～1.3dl/gであり、より好ましくは0.6～1.1dl/gである。ゴム変性ポリスチレン樹脂の還元粘度 η_{sp}/C に関する上記条件を満たすための手段としては、重合開始剤、重合温度、連鎖移動剤の調整等を挙げられる。還元粘度が低くなると耐熱性および耐衝撃性に劣る樹脂組成物となる。

本発明の難燃性樹脂組成物において、樹脂成分（成分a）は、樹脂成分を100重量%としたとき、前記耐衝撃性ポリスチレン（成分a-1）を50～100重量%、好ましくは60～100重量%、特に好ましくは70～100重量%含有している。樹脂成分中の耐衝撃性ポリスチレン以外の樹脂（成分a-2）としては、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリエステルおよびフェノール樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。これら成分a-2としては、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネートまたはフェノール樹脂が好適である。成分a-2は、樹脂成分（成分a）を100重量%としたとき0～50重量%、好ましくは0～40重量%、特に好ましくは0～30重量%の範囲で使用される。

本発明の難燃性樹脂組成物における難燃剤としてのリン含有化合物（成分b）は下記一般式（I）で表される。

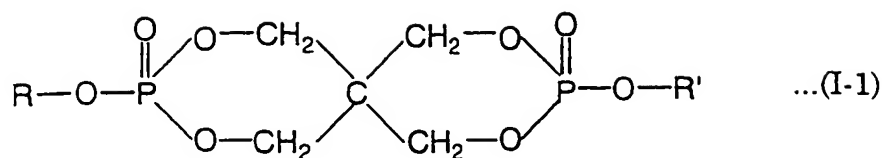


5 但し式中AおよびA'は同一もしくは異なり、-ORまたは-Qを示す。ここでRおよびQは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

前記一般式 (I) 中の R および Q におけるアルキル基は、炭素数 1 ~ 12、好ましくは炭素数 1 ~ 9 であり、具対例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチルおよびノニルが挙げられる。シクロアルキル基としては炭素数 5 ~ 10、好ましくは炭素数 6 ~ 8 であり、具対例としてはシクロヘキシルおよびシクロオクチルが挙げられる。アラルキル基としては炭素数 7 ~ 20、好ましくは炭素数 7 ~ 11 であり、具体的にはベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチルおよび2-フェニルイソプロピルが挙げられる。またアリール基としては、炭素数 6 ~ 15、好ましくは炭素数 6 ~ 10 であり、具体的にはフェニル、ナフチル、アントラニル、キシリル、トリメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニル、ジ-t-ブチル-メチルフェニルおよびトリ-t-ブチルフェニルが挙げられる。

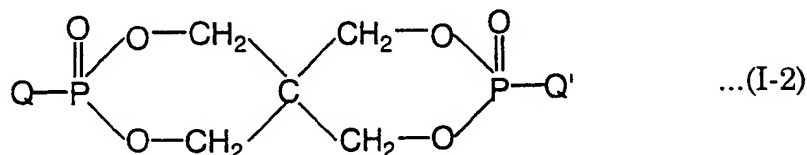
前記一般式 (I) で表されるリン含有化合物は、その化学構造の違いに基づいて、下記式 (I-1)、(I-2) および (I-3) に分類され、それぞれ難燃効果や物性に与える特徴が若干相異なる。以下、式 (I-1)、(I-2) および (I-3) のそれぞれについて説明する。

(1) 式 (I-1) で表されるリン含有化合物 (成分 b-1)



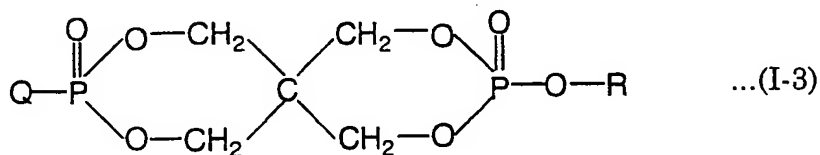
但し式中RおよびR'は同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数5 6～15のアリール基を示す。

(2) 式 (I-2) で表されるリン含有化合物 (成分 b-2)



但し式中QおよびQ'は同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

(3) 式 (I-3) で表されるリン含有化合物 (成分 b-3)



15 但し式中QおよびRは同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

前記式 (I-1) ~ (I-3) において、R、R¹、Q および Q¹ の定義において、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素

数7～20のアラルキル基および炭素数6～15のアリール基は、前記式(I)において説明した好ましい例が同様に好ましく、具体例も同じものが具体例として挙げる事ができる。従って、ここでは好ましい例および具体例の例示は省略することにする。

- 5 前記した式(I-1)～(I-3)のうち、式(I-2)で表されるリン含有化合物は、本発明の樹脂組成物として特に優れた効果を有する。殊に式(I-2)において、QおよびQ'は同一もしくは異なり、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチルおよびイソペンチルの如き、炭素数3～5の分岐したアルキル基、シクロヘキシル基、 α -メチルベンジル基もしくは2-フェニルイソプロピル基であるリン含有化合物は、難燃性が顕著であり特に好ましい。
- 10 最も好ましいQ、Q'はイソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、 α -メチルベンジルもしくは2-フェニルイソプロピル基である。すなわち式(I-2)で表されるリン含有化合物を成分bとして含有する樹脂組成物は、優れた難燃効果が得られるとともに耐熱性、殊に荷重たわみ温度が高い水準に維持された成形品が得られる。
- 15

次に前記式(I-1)～(I-3)に属する具体的なリン含有化合物について例示する。

(1) 前記式 (I-1) に属する化合物

化合物No	-OR	-OR'
1-a	フェノキシ基	フェノキシ基
1-b	メトキシ基	メトキシ基
1-c	エトキシ基	エトキシ基
1-d	2-メチルフェノキシ基	2-メチルフェノキシ基
1-e	2, 6-ジメチルフェノキシ基	2, 6-ジメチルフェノキシ基
1-d	2, 6-ジターシャリーブチルフェノキシ基	2, 6-ジターシャリーブチルフェノキシ基
1-f	クミルフェノキシ基	クミルフェノキシ基
1-g	4-ノニルフェノキシ基	4-ノニルフェノキシ基
1-h	α -ナフトキシ基	α -ナフトキシ基
1-i	フェノキシ基	メトキシ基
1-j	フェノキシ基	エトキシ基
1-k	シクロヘキシル基	シクロヘキシル基

(2) 前記式 (I-2) に属する化合物

化合物No	-Q	-Q'
2-a	メチル基	メチル基
2-b	ターシャリーブチル基	ターシャリーブチル基
2-c	ベンジル基	ベンジル基
2-d	ノルマルブチル基	ノルマルブチル基
2-e	セカンダリーブチル基	セカンダリーブチル基
2-f	α メチルベンジル基	α メチルベンジル基
2-g	2-フェニルイロプロピル基	2-フェニルイロプロピル基
2-h	2, 6-ジメチルベンジル基	2, 6-ジメチルベンジル基
2-i	2, 6-ジターシャリーブチルベンジル基	2, 6-ジターシャリーブチルベンジル基
2-j	フェネチル基	フェネチル基
2-k	フェニル基	フェニル基
2-l	ターシャリーブチル基	メチル基
2-m	ターシャリーブチル基	ベンジル基
2-n	ターシャリーブチル基	セカンダリーブチル基
2-o	メチル基	ベンジル基
2-p	シクロヘキシル基	シクロヘキシル基

(3) 前記式 (I-3) に属する化合物

化合物No	-OR	-Q
3-a	フェノキシ基	メチル基
3-b	フェノキシ基	ターシャリーブチル基
3-c	フェノキシ基	ベンジル基
3-d	メトキシ基	メチル基
3-e	メトキシ基	ターシャリーブチル基
3-f	メトキシ基	ベンジル基
3-g	2, 6-ジメチルフェノキシ基	メチル基
3-h	2, 6-ジメチルフェノキシ基	ターシャリーブチル基
3-i	2, 6-ジメチルフェノキシ基	ベンジル基
3-j	2, 6-ジターシャリーブチルフェノキシ基	メチル基
3-k	2, 6-ジターシャリーブチルフェノキシ基	ターシャリーブチル基
3-l	2, 6-ジターシャリーブチルフェノキシ基	ベンジル基
3-m	フェノキシ基	シクロヘキシル基

本発明の樹脂組成物は、耐衝撃性ポリスチレンを主とする樹脂成分（成分 a）

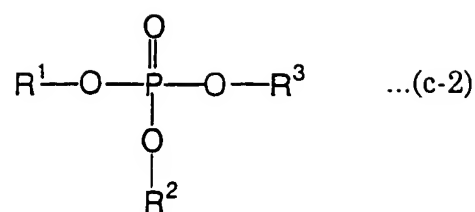
- 5 および前記式 (I) で表されるリン含有化合物より実質的になるが、さらに他のリンまたはリン化合物を成分 c として配合させることができる。成分 c の配合により、難燃効果、物理的強度あるいは耐熱性などを改良することができ、またコストを低減できる効果もある。

さらに配合することができる成分 c としては、下記 (c-1) ~ (c-5) の

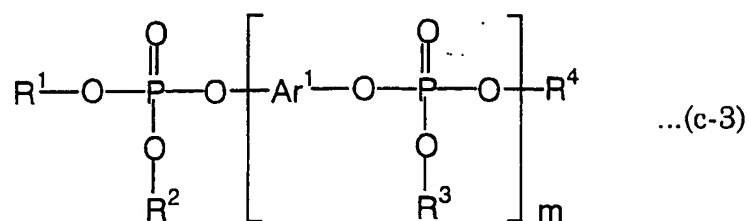
- 10 リンもしくはリン化合物が挙げられる。

(c-1) 赤リン

(c-2) 下記式 (c-2) で表されるトリアリールホスフェート

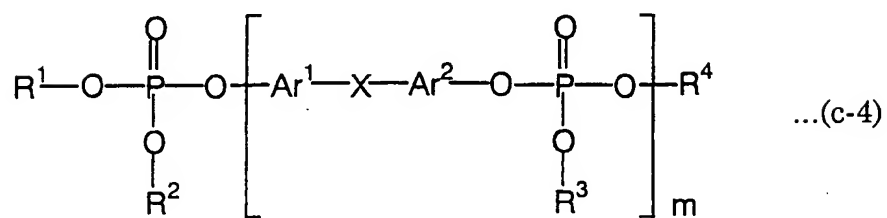


(c-3) 下記式 (c-3) で表される縮合リン酸エステル、



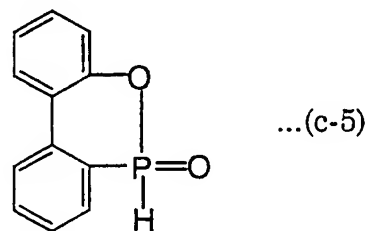
5

(c-4) 下記式 (c-4) で表される縮合リン酸エステル、



(c-5) 下記式 (c-5) で表される化合物、

10



前記式 (c-2) ~ (c-4) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ同一もしくは異なり、炭素数 6 ~ 15 のアリール基、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基であ

る。このアリール基の具体例としては、フェニル、ナフチルまたはアントリルが挙げられる。これらアリール基は1～5個、好ましくは1～3個の置換基を有していてもよく、その置換基としては、(i) メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチルおよびノニル

5 の如き炭素数1～12のアルキル基（好ましくは炭素数1～8のアルキル基）、

(ii) メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシおよびペントキシの如き炭素数1～12のアルキルオキシ基（好ましくは炭素数1～8のアルキルオキシ基）、

(iii) メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオおよびペンチルチオの如き炭素数1～12のアルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8のアルキルチオ基）および

10 (iv) 式 $-Y-Ar^3$ で表される基（ここでYは、 $-O-$ 、 $-S-$ または炭素数1～8、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数6～15、好ましくは炭素数6～10のアリール基を示す）が挙げられる。

式(c-3) および(c-4) において、 Ar^1 および Ar^2 は、両者が存在する場合(c-4の場合)、同一もしくは異なり、炭素数6～15のアリーレン基、好ましくは炭素数6～10のアリーレン基を示す。具体例としてはフェニレン基またはナフチレン基が挙げられる。この Ar^1 および Ar^2 のアリーレン基は1～4個、好ましくは1～3個の置換基を有していてもよい。かかる置換基としては(i) メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチルおよび

20 *tert*-ブチルの如き炭素数1～4のアルキル基、(ii) ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチルおよびクミルの如き炭素数7～20のアラルキル基および(iii) 式 $-Z-R^5$ で示される基（ここでZは $-O-$ または $-S-$ を示し、 R^5 は炭素数1～4、好ましくは1～3のアルキル基または炭素数6～15、好ましくは6～10のアリール基を示す）および

25 ニル基の如き炭素数6～15のアリール基が挙げられる。

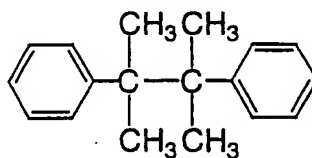
式(c-3) および(c-4) において、mは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を示し、特に好ましくは1である。

式(c-4) においてXは Ar^1 および Ar^2 を結合する単結合もしくは基で

あり、 $-Ar^1-X-Ar^2-$ は通常ビスフェノールから誘導される残基である。かくしてXは単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または炭素数1～3のアルキレンを示し、好ましくは単結合、 $-O-$ またはイソプロピリデンである。

- 5 また前記(c-5)の化合物は、6H-ベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン-6-オンである。この(c-5)の化合物における2つのベンゼン環にはそれぞれ1～4個、好ましくは1～2個の置換基を有していてもよい。その置換基としては、前記式(c-2)～(c-4)における $R^1 \sim R^4$ のアリール基の置換基として例示した(i)～(iv)の置換基が挙げられる。
- 10 前記(c-1)～(c-5)のリンもしくはリン化合物(成分c)が本発明の樹脂組成物に配合される場合、その割合は、前記リン含有化合物(成分b)100重量部当たり1～100重量部、好ましくは5～80重量部、特に好ましくは10～60重量部の範囲が適当である。前記(c-1)～(c-5)のリンもしくはリン化合物もしくはリン化合物のうち、好ましくは(c-2)～(c-5)の
- 15 リン化合物である。

本発明の樹脂組成物には、さらに下記化学式で表されるジクミル(成分d)を配合することができる。



- 20 このジクミル(成分d)は、樹脂成分(成分a)100重量部に対して0.01～3重量部、好ましくは0.02～2重量部、特に好ましくは0.03～1重量部配合される。このジクミルは、前記割合で配合することにより、難燃効果はラジカル発生によるものと推測され、その結果として難燃性のレベルが向上する。
- 25 本発明の樹脂組成物には、さらに知られた難燃助剤を配合することができる。
- 25 難燃助剤としては、例えばシリコンオイルを挙げることができる。かかるシリ

コーンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、あるいはそれらの任意の共重合体または混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8～5000センチポイズ（25℃）、より好ましくは10～1000センチポイズ（25℃）、さらに好ましくは50～500センチポイズ（25℃）であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコーンオイルの配合量は、樹脂成分（成分a）100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

さらに、難燃助剤としてフッ素樹脂を配合することもできる。かかるフッ素樹脂には、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素含有モノマーの単独または共重合体が挙げられる。また滴下防止性能を損なわない範囲で、前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、アクリレート等の重合性モノマーを共重合してもよい。これらのフッ素樹脂の中で、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。好ましいポリテトラフルオロエチレンはASTM規格によれば、タイプ3と呼ばれるものである。前記フッ素樹脂は樹脂成分（成分a）100重量部に対して0.01～3重量部、好ましくは0.1～2重量部の範囲が適当である。

また、本発明の樹脂組成物には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤；滑剤；帯電防止剤；離型剤；可塑剤；ガラス繊維および炭素繊維などの補強繊維；タルク、マイカおよびワラストナイトなどの充填剤；および顔料などの着色剤などを添加してもよい。前記添加剤の使用量は、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の目的および機能に応じて適当に選択できる。

本発明の樹脂組成物は、樹脂成分（成分a）、リン含有化合物（成分b）および必要に応じてその他の成分を、V型ブレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、熔融混合される。混練機としては、種々の熔融混合機、

例えばニーダー、単軸または二軸押出機などが使用でき、なかでも二軸押出機などを用いて樹脂組成物を150～280℃、好ましくは170～250℃の温度で溶融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入し、押出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用される。

- 5 本発明の難燃性の樹脂組成物は、殊に耐熱性が良好であり、オフィスオートメーション機器部品、家電製品部品、自動車部品などの種々の成形品を成形する材料として有用である。このような成形品は慣用の方法、例えばペレット状の樹脂組成物を射出成形機により、例えば160～250℃のシリンダー温度で射出成形することにより製造できる。
- 10 本発明の樹脂組成物から形成された成形品は、従来知られたリン含有化合物として難燃剤を配合した成形品に比べて、物理的性質が極めて優れている。殊に耐熱性に優れ、とりわけ荷重たわみ温度（HDT）が高い点に特徴を有している。すなわち、耐衝撃性ポリスチレン樹脂に、その樹脂の難燃剤として知られた、トリフェニルホスフェート（TPP）やビス（ノニルフェニル）フェニルホスフェート（BNPP）の如きリン酸エステルを配合すると、その耐衝撃性ポリスチレン樹脂が本来有している荷重たわみ温度（HDT）が大幅に低下することが知られている。例えば難燃効果が達成されるに十分な量のトリフェニルホスフェートをポリスチレン樹脂に配合すると、荷重たわみ温度（HDT）の保持率は約60～80％に低下する。
- 15 ところが、本発明のリン含有化合物（成分b）をポリスチレン樹脂に配合すると、荷重たわみ温度（HDT）の保持率は少なくとも85％を維持し、低下する割合は極めて少ない。好適条件下においては、本発明の樹脂組成物からの成形品は、荷重たわみ温度（HDT）の保持率は、90％以上の高い率を有し、驚くべきことには、95％以上、時には100～105％を示すこともある。このよう
- 20 にポリスチレン樹脂に難燃剤としてリン含有化合物を配合した場合、ポリスチレン樹脂自体の荷重たわみ温度（HDT）がほとんど低下しないで、ある場合にはその樹脂と同じ水準乃至それ以上の水準を示す組成物は従来全く知れていなかった。
- 25

本発明の樹脂組成物は、使用する耐衝撃性ポリスチレン樹脂からの荷重たわみ温度の保持率が少なくとも85%、好ましくは90%以上であり、特に好ましくは95%以上である。かかる保持率の範囲では実用上大きな価値を有し、耐衝撃性ポリスチレン樹脂の本来の高い耐熱性を保持することを意味する。ここで、かかる荷重たわみ温度保持率は、耐衝撃性ポリスチレン樹脂（成分a）の荷重たわみ温度 x （℃）と、これにリン含有化合物（成分b）を配合した樹脂組成物の荷重たわみ温度 y （℃）との関係において、 $(y/x) \times 100\%$ の計算式で算出される。また、本発明の樹脂組成物は、成分aが実質的に耐衝撃性ポリスチレン樹脂（HIPS）である場合、ASTM-D648に準拠した方法で1/4インチ試験片を用いて荷重1.81MPa（18.5Kgf/cm²）で測定した荷重たわみ温度の値が、好ましくは65～100℃の範囲であり、より好ましくは70～95℃である。

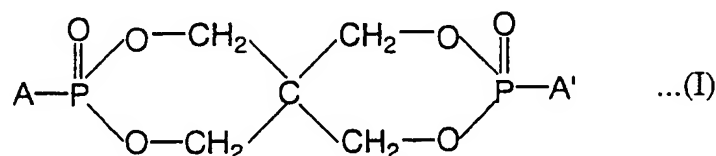
また、本発明の樹脂組成物からの成形品は、衝撃強度の低下が少なく、実用性を有するに十分な衝撃強度を有している。

15 本発明の樹脂組成物において、下記の2つのタイプの組成物は耐熱性、特に荷重たわみ温度保持率が高く実用性に優れている。

タイプ1

(A) 耐衝撃性ポリスチレンより実質的になる樹脂成分（成分a）100重量部および

20 (B) 下記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分b）1～50重量部、よりなる難燃性樹脂組成物。



但し式中AおよびA'は同一もしくは異なり、-ORまたは-Qを示す。ここで
 25 RおよびQは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル

基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数 6 ～ 15 のアリール基を示す。

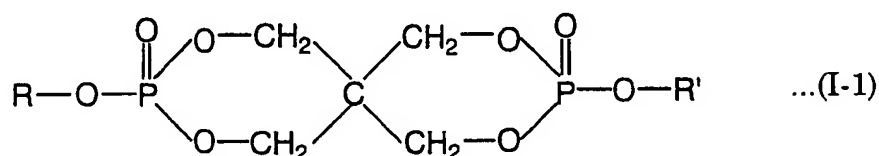
上記タイプ 1 の組成物は樹脂成分が耐衝撃性ポリスチレン樹脂を 90 重量%以上含有することが望ましい。またタイプ 1 の樹脂組成物から形成された成形品は荷重たわみ温度保持率が 85 % 以上である。

5 タイプ 2

(A) 耐衝撃性ポリスチレン樹脂 50 ～ 95 重量%およびポリフェニレンエーテル 5 ～ 50 重量%よりなる樹脂成分 100 重量部および

(B) 下記一般式 (I-1) で表されるリン含有化合物 (成分 b-1) 1 ～ 50 重量部、

10 よりなる難燃性樹脂組成物。



但し式中 R および R' は同一もしくは異なり、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基または炭素数

15 6 ～ 15 のアリール基を示す。

前記タイプ 2 の樹脂組成物から形成された成形品は、荷重たわみ温度保持率が 85℃ 以上である。

次に実施例において使用したリン含有化合物の調製例を説明する。

調製例 1

20 2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジフェノキシ-3, 9-ジオキサイド (b-1) の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール 6. 81 部、ピリジン 16. 0 部、ジオキサン 80. 0 部を仕込み、攪拌した。

該反応容器にフェニルジクロロホスフェート 21. 1 部を該滴下ロートを用い添

25 加し、添加終了後、加熱還流を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた結晶

を水及びメタノールにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を120℃、133 Paで3時間乾燥し、白色の固体19.6部を得た。得られた固体は ^{31}P 、 ^1H NMRスペクトル、及び融点測定により目的とする2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジフェノキシ-3, 9-ジオキサイド（以下b-1と称する）である事を確認した。収率は80%、 ^{31}P NMR純度は99%であった。

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 7.38 (m, 10H), 4.75 and 4.45 (m, 8H)、 ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 120 MHz): δ -13.52 (S)、融点: 193-195℃

10

調製例2

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジメトキシ-3, 9-ジオキサイド（b-2）の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール6.81部、DMF 0.11部を仕込み、該反応容器にオキシ塩化リン30.68部を該滴下ロートをを用い添加し、添加終了後、50℃で加熱を行った。反応後、室温まで冷却し、塩化メチレン39.7部を添加し、得られた結晶をろ取した。得られたろ取物を塩化メチレンで洗浄し、120℃、133 Paで3時間乾燥し、白色の固体11.14部を得た。得られた固体に、メタノール60.12部を添加し1時間加熱還流を行った。反応終了後、ヘキサンを添加し得られた結晶をろ取した。得られた固体をエタノールにより再結晶を行い、120℃、133 Paで3時間乾燥し、白色の固体6.51部を得た。得られた固体は ^{31}P 、 ^1H NMRスペクトル、及び融点測定により目的とする2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジメトキシ-3, 9-ジオキサイド（以下b-2と称する）である事を確認した。収率は60%、 ^{31}P NMR純度は90%であった。

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 4.46 and 4.21 (m, 8H), 3.74 (d, 6H)、 ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 120 MHz)

z): δ - 6.34 (S)、融点: 190-195℃

調製例 3

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデ
5 カン, 3, 9-ジフェニル-3, 9-ジオキサイド (b-3) の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール
6.81部、ピリジン0.4部、ジオキサン80.0部を仕込み、攪拌した。該
反応容器にフェニルジクロロホスホン酸19.5部を該滴下ロートを用い添加し、
添加終了後、加熱還流を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた結晶を水及
10 びメタノールにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を120℃、133Paで3
時間乾燥し、白色の固体18.8部を得た。得られた固体は³¹P、¹H NMRス
ペクトル、及び融点測定により目的とする2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3,
9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジフェニル-3, 9-ジ
オキサイド (以下b-3と称する) である事を確認した。収率は60%、³¹P
15 NMR純度は99%であった。

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 7.9-7.5 (m, 10H),
4.8-4.1 (m, 8H)、³¹P-NMR (CDCl₃, 120MHz): δ 1
8.43 (S)、融点: 265-268℃

20 調製例 4

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデ
カン, 3, 9-ジメチル-3, 9-ジオキサイド (b-4) の調製

フェニルジクロロホスホン酸に代えてメチルジクロロホスホン酸を用いた以外
は調製例3と同様にして白色の固体3.8部を得た。得られた固体は³¹P、¹H
25 NMRスペクトル、及び融点測定により目的とする2, 4, 8, 10-テトラオ
キサー-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジメチル-3,
9-ジオキサイド (以下b-4と称する) である事を確認した。収率は30%、
³¹P NMR純度は99%であった。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 300MHz): δ 4.5–4.2 (m, 8H),
 1.62 (d, 6H), $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 120MHz): δ 27.
 52 (S), 融点: $248-251^\circ\text{C}$

5 調製例5

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジノルマルブチル-3, 9-ジオキサイド (b-5) の調製

フェニルジクロロホスホン酸に代えてノルマルブチルジクロロホスホン酸を用いた以外は調製例3と同様にして白色の固体13.6部を得た。得られた固体は
 10 ^{31}P 、 ^1H NMRスペクトル、及び融点測定により目的とする2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジノルマルブチル-3, 9-ジオキサイド (以下b-5と称する) である事を確認した。収率は80%、 ^{31}P NMR純度は99%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ 4.6–3.8 (m, 8H), 2.
 15 0–1.8 (m, 4H), 1.8–1.55 (m, 4H), 1.5–1.35 (m, 4H), 0.95 (t, 6H), $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 120MHz): δ 33.6 (S), 融点: $196-198^\circ\text{C}$

調製例6

20 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジターシャリーブチル-3, 9-ジオキサイド (b-6) の調製

フェニルジクロロホスホン酸に代えてターシャリーブチルジクロロホスホン酸を用いた以外は調製例3と同様にして白色の固体5.9部を得た。得られた固体は ^{31}P 、 ^1H NMRスペクトル、及び融点測定により目的とする2, 4, 8, 1
 25 0-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジターシャリーブチル-3, 9-ジオキサイド (以下b-6と称する) である事を確認した。収率は35%、 ^{31}P NMR純度は99%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ 4.65–3.7 (m, 8H),

1. 27 (d, 9H)、 ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 120 MHz): δ 38.6 (s)、融点: 312–313°C

調製例 7

5 2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (b-7) の調製

フェニルジクロロホスホン酸に代えてベンジルジクロロホスホン酸を用いた以外は調製例 3 と同様にして白色の固体 15.3 部を得た。得られた固体は ^{31}P 、 ^1H NMR スペクトル、及び融点測定により目的とする 2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (以下 b-7 と称する) である事を確認した。収率は 75%、 ^{31}P NMR 純度は 99% であった。

10 ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 7.4–7.2 (m, 10H), 4.4–4.1 (m, 8H), 3.48 (d, 4H)、 ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 120 MHz): δ 23.1 (s)、融点: 257–259°C

調製例 8

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3-フェノキシ-9-メチル-3, 9-ジオキサイド (b-8) の調製

20 温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール 6.81 部、ピリジン 0.4 部、ジオキサン 70.0 部を仕込み、攪拌した。該反応容器にフェニルジクロロホスフェート 11.8 部を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、加熱還流を行った。反応後、ジオキサンを留去し、アセトンおよび水を添加した。生成した白色固体をろ別し、母液を加熱減圧濃縮した。本操

25 作を三回繰返し得られた濃縮母液を氷水に添加することにより、白色固体が得られた。得られた個体を 120°C、133 Pa で 3 時間乾燥し、白色の固体 6.03 部を得た。温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた白色固体 6.03 部、ピリジン 3.5 部、ジオキサン 90.0 部、メチルホスホン

酸ジクロリド 2.9部を仕込み、攪拌した。さらに、加熱還流を行い、反応後、ジオキサンを留去し、メタノールに溶解させた後、カラムクロマトグラフィーによりピリジン塩酸塩を除去した。得られた溶液を加熱減圧濃縮し、乾固させた後、水により洗浄を行った。得られたろ取物を 120℃、133Pa で 3 時間乾燥し、

5 白色の固体 5.2部を得た。得られた固体は³¹P、¹H NMR スペクトル、および融点測定により目的とする 2,4,8,10-テトラオキサー-3,9-ジホスファスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ジフェノキシ-3,9-ジオキサイド（以下 b-8 と称する）であることを確認した。収率は 40%、³¹P NMR は純度 99% であった。

10 ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 7.4-7.2 (m, 5H), 4.75-3.8 (m, 8H), 1.64 (d, 3H), ³¹P-NMR (CDCl₃, 120 MHz): δ 31.57 (S), -13.68 (S)、融点: 195-196℃

15 実施例

以下に実施例を挙げて本発明の詳細を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。尚、評価は下記の方法で行った。

(1) 難燃性 (UL-94 評価)

20 難燃性は厚さ 3.18 mm (1/8 インチ) のテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国 UL 規格の UL-94 に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が 30 秒以内で、滴下せずに消火するものが V-1、滴下して消火するものが V-2 であり、この評価基準以下のものを not V とした。

25

(2) 還元粘度 η_{sp}/C

ゴム変性スチレン系樹脂 1 g にメチルエチルケトン 18 ml とメタノール 2 ml の混合溶媒を加え、25℃で 2 時間振とうし、5℃、4000 rpm で 30 分

- 間遠心分離する。上澄み液を取り出し、メタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。このようにして得られた樹脂、0.1 gをトルエンに溶解し、0.5 g/dlの溶液とし、この溶液10 mlを毛細管径約0.3 mmであるオストワルド型粘度計に入れ、30℃でこの溶液の流下秒数 t_1 を測定した。一方、同じ粘度計でトルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。このとき

$$\eta_{sp}/C = (t_1/t_0 - 1)/C \quad (C: \text{ポリマー濃度 g/dl})$$

(3) ゴム変性スチレン系樹脂中のゴム状重合体成分量

- 10 核磁気共鳴測定装置（バリアン製、UNITY 300）により水素原子の核磁気共鳴を測定し、スチレンユニットと、ブタジエンユニットのモル比よりゴム状重合体成分量を算出した。

(4) 荷重たわみ温度（HDT）、荷重たわみ温度保持率

- 15 荷重たわみ温度は、ASTM-D 648に準拠した方法により6.35 mm（1/4インチ）試験片を用いて18.5 Kg荷重で測定した。また、荷重たわみ温度保持率は、使用したゴム変性スチレン系樹脂の荷重たわみ温度 x （℃）とスチレン系樹脂組成物の荷重たわみ温度 y （℃）を測定し、 $(y/x) \times 100$ （％）の計算式により算出した。

20

(5) MFR値

JIS-K 7210で規定される測定法に準じて、230℃、37.3 N（3.8 kg荷重）の条件で求めた。

25

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(A) 樹脂成分

- ①還元粘度 $\eta_{sp}/C = 0.63 \text{ dl/g}$ 、ゴム状重合体成分4.3重量%、

MFR 36.0 g/10分であるゴム変性スチレン系樹脂（以下H-1と称する）

- ②還元粘度 $\eta_{sp}/C = 0.78 \text{ dl/g}$ 、ゴム状重合体成分4.3重量%、
 5 MFR 71.9 g/10分であるゴム変性スチレン系樹脂（以下H-2と称する）

- ③還元粘度 $\eta_{sp}/C = 0.96 \text{ dl/g}$ 、ゴム状重合体成分7.9重量%、
 MFR 7.9 g/10分であるゴム変性スチレン系樹脂（以下H-3と称する）
 10
 ④変性ポリフェニレンエーテル（GEプラスチック・ジャパン製ノリル（以下H-4と称する））

15 (B) 環状有機リン化合物

①2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジフェノキシ-3, 9-ジオキサイド〔前記一般式(I-1)でRおよびR'がともにフェニル基である環状リン酸エステル化合物（以下b-1と称する）〕

20

②2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジメトキシ-3, 9-ジオキサイド〔前記一般式(I-1)でRおよびR'がともにメチル基である環状リン酸エステル化合物（以下b-2と称する）〕

25

③2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジフェニル-3, 9-ジオキサイド〔前記一般式(I-2)でQおよびQ'がともにフェニル基である環状ホスホネート化合物（以下b-3

と称する))}

④ 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジメチル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (I-2) で
5 QおよびQ' がともにメチル基である環状ホスホネート化合物 (以下b-4と称する))}

⑤ 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジノルマルブチル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (I-2) でQおよびQ' がともにノルマルブチル基である環状ホスホネート化合物
10 (以下b-5と称する))}

⑥ 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジターシャリーブチル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (I-2) でQおよびQ' がともにターシャリーブチル基である環状ホスホネート化合物 (以下b-6と称する))}
15

⑦ 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (I-2) でQおよびQ' がともにベンジル基である環状ホスホネート化合物 (以下b-7と称する))}
20

⑧ 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3-フェノキシ-9-メチル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (I-3) でRがフェニル基、Qがメチル基である環状有機リン化合物 (以下b-8と称する))}
25

(C) その他のリン化合物

①赤燐 {燐化学工業 (株) 製ノーバエクセル140 (以下c-1と称する)}

②トリフェニルホスフェート {大八化学工業 (株) 製TPP (以下c-2と称する)}

5

③1, 3-フェニレンビス [ジ (ジフェニル) フォスフェート] {前記一般式 (C-3-1) で R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 がフェニル基である有機リン酸エステル化合物、大八化学 (株) 製CR-733S (以下c-3-1と称する)}

10 ④1, 3-フェニレンビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) フォスフェート] {前記一般式 (4) で R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 が2, 6-ジメチルフェニル基である有機リン酸エステル化合物、旭電化工業 (株) 製アデカスタブFP-500 (以下c-3-2と称する)}

15 ⑤ビスフェノール-A [ジ (ジフェニル) フォスフェート] {前記一般式 (c-4) で R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 がフェニル基、 Ar^1 および Ar^2 がフェニレン基、Xがイソプロピリデン基である有機リン酸エステル化合物、大八化学 (株) 製CR-741 (以下c-4と称する)}

20 ⑥6H-ジベンゾ [c, e] [1, 2] オキサホスホリン-6-オン {三光化学 (株) 製HCA (以下c-5と称する)}

(D) その他の添加剤

ジクミル {日本油脂 (株) 製ノフマーBC-90 (以下d-1と称する)}

25

[実施例1~25および比較例1~15]

表1記載の各成分を表1記載の量 (重量部) でタンブラーにて配合し、15mmφ二軸押出機 (テクノベル製、KZW15) にて樹脂温度180℃でペレット

化し、得られたペレットを65℃の熱風乾燥機にて4時間乾燥を行った。乾燥したペレットを射出成形機（（株）日本製鋼所製 J75Si）にてシリンダー温度200℃で成形した。成形板を用いて評価した結果を表1に示した。

表 1

[illegible]

表 1 (つづき)

	単位	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
樹脂成分	H-1	重量部																
	H-2	重量部							100									
	H-3	重量部	100	100	100	100	100	100		100	100	70	60	90				
	H-4	重量部										30	40	10				
難燃剤	B	種類	b-8	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-6	b-7	b-1	b-1	b-1				
		重量部	15	10	10	10	10	10	5	15	15	15	15	15				
	C	種類		c-1	c-2	c-3-1	c-3-2	c-4	c-5									
		重量部		5	5	5	5	5										
添加剤	D	種類							d-1	d-1	d-1							
		重量部							0.5	0.5	0.5							
	HDT	1/4"	77.6	80.4	68.8	70.2	71.5	71.4	69.5	81.6	80.3	91.5	101.5	83.0				
	HDT保持率	%	97.7	101.3	86.6	88.4	90.1	89.9	87.5	102.8	101.1	89.1	93.1	89.2				
難燃性		判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1	V-2				

表1 (つづき)

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
樹脂成分	H-1	100						100		
	H-2		100						100	100
	H-3			100	70	60	90			
	H-4				30	40	10			
難燃剤	C							c-2	c-2	c-3-1
								5	5	5
HDT	1/4"	71.6	70.7	79.4	102.7	109.0	93.0	64.4	55.3	64.6
HDT保持率	%	-	-	-	-	-	-	89.9	78.2	91.4
難燃性	判定	notV	notV	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	notV

表 1 (つづき)

	単位	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		10	11	12	13	14	15
樹脂成分	H-1	重量部					
	H-2	重量部	100				
	H-3	重量部		100	100	100	100
	H-4	重量部					
難燃剤	C	種類	c-4	c-2	c-3-1	c-3-2	c-4
		重量部	5	15	15	15	15
HDT	1/4"	°C	65.2	54.1	64.1	65.9	64.8
HDT保持率		%	92.2	68.1	80.7	82.9	81.6
難燃性		判定	V-2	V-2	notV	notV	V-2

一般的にリン酸エステル系難燃剤の耐衝撃性ポリスチレン樹脂（HIPS）に対する難燃効果はその可塑効果に由来するものであり、消炎効果は見られない。

炎の大きさは難燃剤無添加の場合とほぼ同等であり、早期に熔融滴下することによって試験片自体は消炎する。しかしながら、熔融滴下したドリップ粒は燃焼

5 し続け、容易に消炎しない。

前記実施例の中で、特に上記燃焼挙動と異なる挙動が見られた実施例に関してその挙動を下記に説明する。

(1) 実施例 9、10、11 および 12

燃焼時の炎の大きさが小さく、消炎傾向が見られる。

10 (2) 実施例 21 および 22

燃焼時の炎の大きさが小さく、消炎傾向が見られる。

さらに、ドリップ粒の消炎時間が非常に短い（燃焼し続けない）。

(3) 実施例 20

15 実施例 3 と比較して大きな差は見られないが、消炎秒数が安定する傾向が見られる。

(4) 実施例 23

燃焼時の炎が非常に小さく、チャー（char：炭化相）が生成し、可燃性ガスが気相に出なくなり、消炎する様子が分かる。

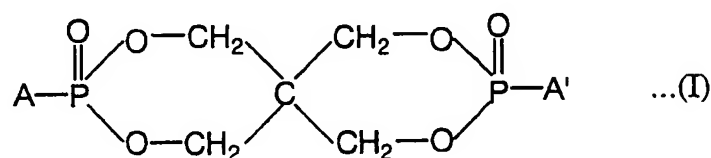
ドリップは非常にしにくく、チャー形成により樹脂の流動性が低下している。

20 (5) 実施例 24

燃焼時の炎が非常に小さく、チャーが生成し、可燃性ガスが気相に出なくなり、消炎する様子が認められる。ドリップはしない。

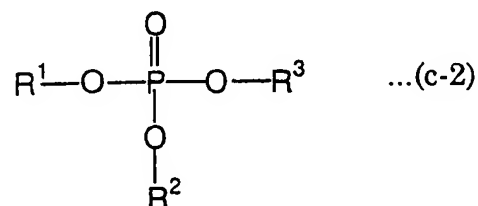
請求の範囲

1. (A) 耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも50重量%含有する樹脂成分（成分a）100重量部および
- 5 (B) 下記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分b）1～50重量部、よりなる難燃性樹脂組成物。

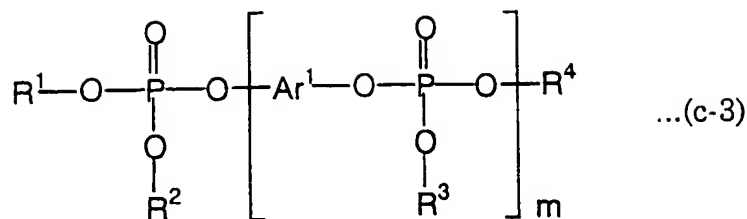


- 但し式中AおよびA'は同一もしくは異なり、-ORまたは-Qを示す。ここで
- 10 RおよびQは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

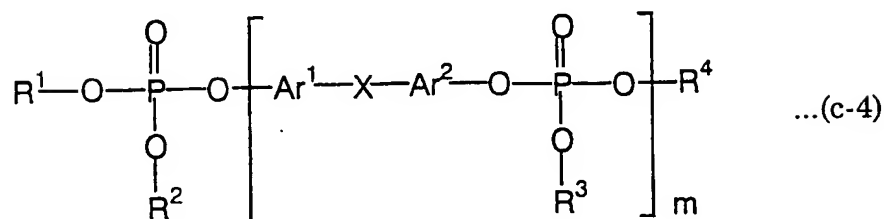
2. さらに下記（c-1）～（c-5）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（成分c）を、前記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分b）
- 15 100重量部当り、1～100重量部を含有する請求項1記載の樹脂組成物。
- （c-1）赤リン
- （c-2）下記式（c-2）で表されるトリアリールホスフェート



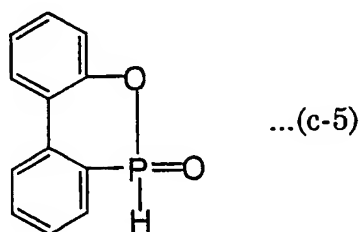
- 20 （c-3）下記式（c-3）で表される縮合リン酸エステル、



(c-4) 下記式 (c-4) で表される縮合リン酸エステル、



5 (c-5) 下記式 (c-5) で表される化合物、



但し前記式 (c-2) ~ (c-4) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ同一もしくは異なっているとしてもよく、炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示し、このアリール基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルチオ基または基 $-\text{Y}-\text{Ar}^3$ の 1 ~ 5 個で置換されているともよい (ここで Y は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を示し、 Ar^3 は炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す)。

Ar^1 および Ar^2 は、両者が存在する場合には同一もしくは異なっているとしてもよく、炭素数 6 ~ 15 のアリーレン基を示し、このアリーレン基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基または基 $-\text{Z}-\text{R}^5$ の 1 ~ 4 個で置換されているともよい (ここで Z は $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を示し、 R^5 は炭素数

1～4のアルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す)。Xは単結合、
—O—、—CO—、—S—、—SO₂—または炭素数1～3のアルキレン基を示
し、mは1～5の整数を示す。また式(c-5)の2つのベンゼン環には、それ
ぞれ1～4個の置換基(置換基としてはR¹～R⁴のアリール基の置換基と同じ
5 ものから選択される)を有していてもよい。

3. さらにジクミル(成分d)を樹脂成分(成分a)100重量部当り、0.0
1～3重量部含有する請求項1または2記載の樹脂組成物。

10 4. 実質的にハロゲン含有しない請求項1～3記載の樹脂組成物。

5. 樹脂成分(成分a)は、その成分中の耐衝撃性ポリスチレンの含有率が少な
くとも60重量%である請求項1記載の樹脂組成物。

15 6. 耐衝撃性ポリスチレンは、ゴム変性されたポリスチレンであって、その中の
ポリスチレン成分の含有率が85～99重量%である請求項1記載の樹脂組成物。

7. 樹脂成分(成分a)は、その成分中(a-1)耐衝撃性ポリスチレン50～
100重量%および(a-2)ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポ
20 リエステルおよびフェノール樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂
0～50重量%よりなる請求項1記載の樹脂組成物。

8. 樹脂成分(成分a)100重量部に対して、前記一般式(I)で表されるリ
ン含有化合物(成分b)1～40重量部含有する請求項1記載の樹脂組成物。

25

9. 下記式で表される荷重たわみ温度保持率(M)が少なくとも85%を達成す
ることができる請求項1記載の樹脂組成物。

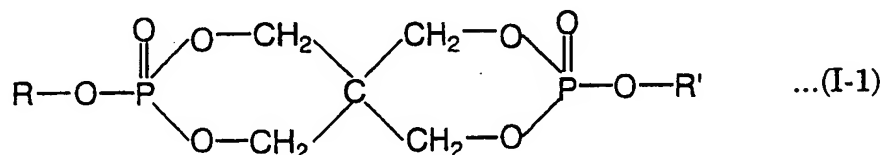
$$M(\%) = (y/x) \times 100$$

但し x は樹脂成分（成分 a）自体からの成形品の荷重たわみ温度（℃）を示し、
y は樹脂成分（成分 a）およびリン含有化合物（成分 b）よりなる樹脂組成物か
5 らの成形品の荷重たわみ温度（℃）を示す。

10. UL 94 規格の難燃レベル V-2 を少なくとも達成することができる請求
項 1 記載の樹脂組成物。

- 10 11. (A) 耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも 50 重量%含有する樹脂組成物
（成分 a）100 重量部および
（B）下記一般式（I-1）で表されるリン含有化合物（成分 b-1）1～50
重量部、
よりなる難燃性樹脂組成物。

15



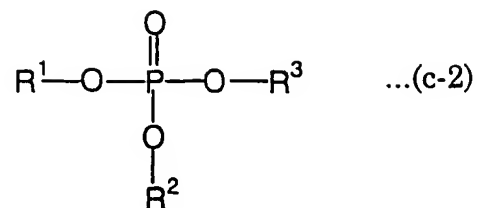
但し式中 R および R' は同一もしくは異なり、炭素数 1～12 のアルキル基、炭
素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基または炭素数
6～15 のアリール基を示す。

20

12. さらに下記（c-1）～（c-5）よりなる群から選ばれる少なくとも 1
種の化合物（成分 c）を、前記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分 b
-1）100 重量部当り、1～100 重量部を含有する請求項 11 記載の樹脂組
成物。

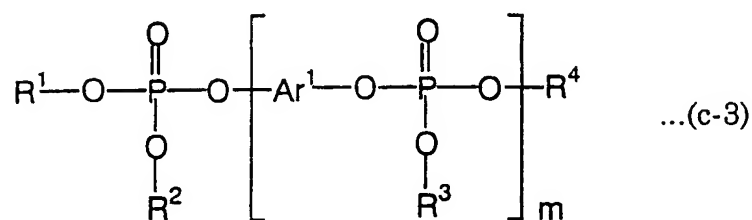
25 (c-1) 赤リン

(c-2) 下記式 (c-2) で表されるトリアリールホスフェート

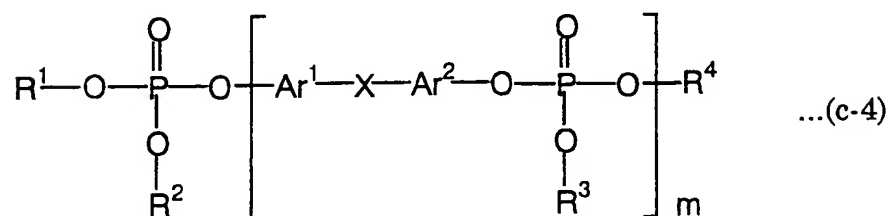


(c-3) 下記式 (c-3) で表される縮合リン酸エステル、

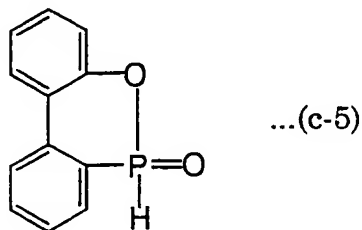
5



(c-4) 下記式 (c-4) で表される縮合リン酸エステル、



10 (c-5) 下記式 (c-5) で表される化合物、



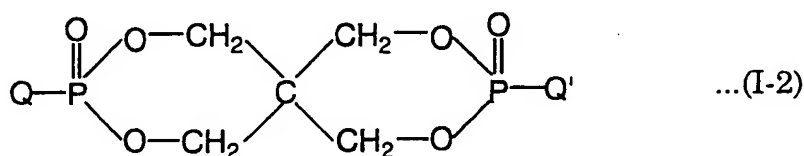
但し前記 (c-2) ~ (c-4) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 m および X の定義は、前記と同じ意味を有する。

13. さらにジクミルを樹脂成分（成分 a）100重量部当たり0.01～3重量部含有する請求項11記載の樹脂組成物。

- 5 14. 前記一般式（I-1）において、RおよびR'は同一もしくは異なり、炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基である請求項11記載の樹脂組成物。

15. （A）耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも50重量%含有する樹脂組成物（成分 a）100重量部および

- 10 （B）下記一般式（I-2）で表されるリン含有化合物（成分 b-2）1～50重量部、
よりなる難燃性樹脂組成物。

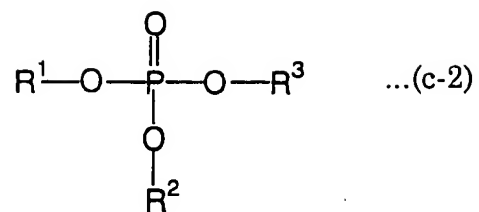


- 15 但し式中QおよびQ'は同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

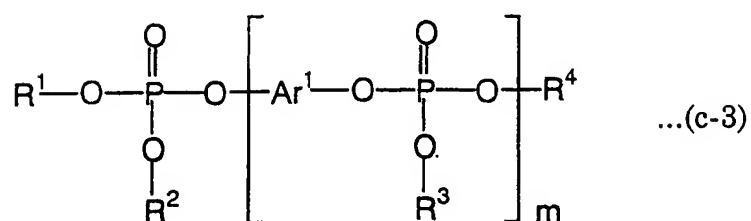
16. さらに下記（c-1）～（c-5）よりなる群から選ばれる少なくとも1
20 種の化合物（成分 c）を、前記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分 b-2）100重量部当たり、1～100重量部を含有する請求項15記載の樹脂組成物。

（c-1）赤リン

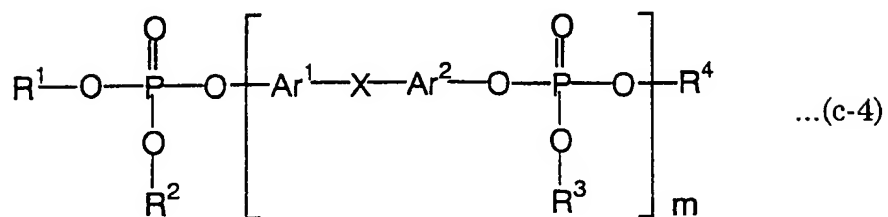
（c-2）下記式（c-2）で表されるトリアリールホスフェート



5 (c-3) 下記式 (c-3) で表される縮合リン酸エステル、

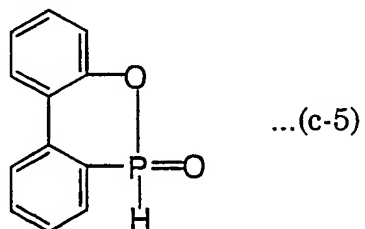


(c-4) 下記式 (c-4) で表される縮合リン酸エステル、



10

(c-5) 下記式 (c-5) で表される化合物、



但し前記 (c-2) ~ (c-4) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 m および X の

定義は、前記と同じ意味を有する。

17. さらにジクミルを樹脂成分（成分 a）100重量部当たり0.01～3重量部含有する請求項15記載の樹脂組成物。

5

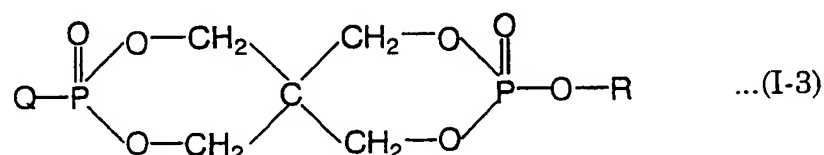
18. 前記一般式（I-2）において、QおよびQ'は同一もしくは異なり、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～8のシクロアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基である請求項15記載の樹脂組成物。

10

19. (A) 耐衝撃性ポリスチレンを少なくとも50重量%含有する樹脂組成物（成分 a）100重量部および

(B) 下記一般式（I-3）で表されるリン含有化合物（成分 b-3）1～50重量部、

15 よりなる難燃性樹脂組成物。



但し式中QおよびRは同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6

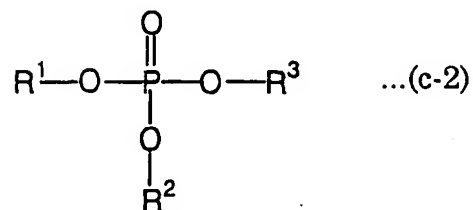
20 ～15のアリール基を示す。

20. さらに下記（c-1）～（c-5）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（成分 c）を、前記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分 b-3）100重量部当たり、1～100重量部を含有する請求項19記載の樹脂組

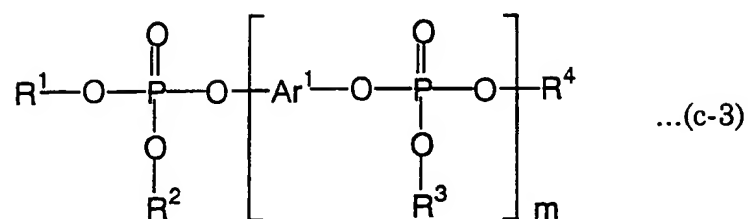
25 成物。

(c-1) 赤リン

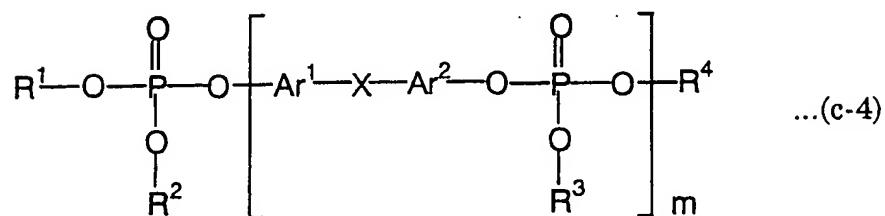
(c-2) 下記式 (c-2) で表されるトリアリールホスフェート



5 (c-3) 下記式 (c-3) で表される縮合リン酸エステル、

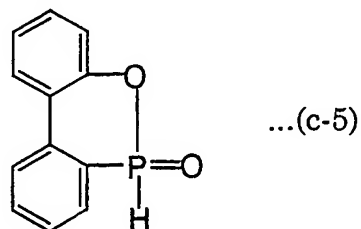


(c-4) 下記式 (c-4) で表される縮合リン酸エステル、



10

(c-5) 下記式 (c-5) で表される化合物、



但し前記 (c-2) ~ (c-4) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 Ar^1 、 Ar^2 、 m および X の

定義は、前記と同じ意味を有する。

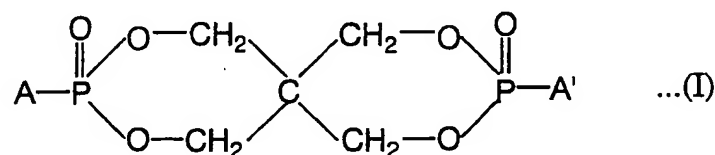
21. さらにジクミルを樹脂成分（成分a）100重量部当り0.01～3重量部含有する請求項19記載の樹脂組成物。

5

22. 前記一般式（I-3）において、Qは炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数7～20のアラルキル基を示しかつRは炭素数6～15のアリール基を示す請求項19記載の樹脂組成物。

10 23. (A) 耐衝撃性ポリスチレンより実質的になる樹脂成分（成分a）100重量部および

(B) 下記一般式（I）で表されるリン含有化合物（成分b）1～50重量部、よりなる難燃性樹脂組成物。



15

但し式中AおよびA'は同一もしくは異なり、-ORまたは-Qを示す。ここでRおよびQは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

20 24. 該樹脂成分が耐衝撃性ポリスチレン樹脂を90重量%以上含有する請求項23記載の難燃性樹脂組成物。

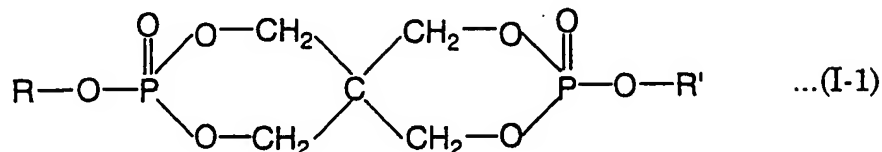
25. 荷重たわみ温度保持率が90%以上である請求項23記載の難燃性樹脂組成物。

25

26. (A) 耐衝撃性ポリスチレン樹脂50～95重量%およびポリフェニレンエーテル5～50重量%よりなる樹脂成分100重量部および

(B) 下記一般式(I-1)で表されるリン含有化合物(成分b-1)1～50重量部、

5 よりなる難燃性樹脂組成物。



但し式中RおよびR'は同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数

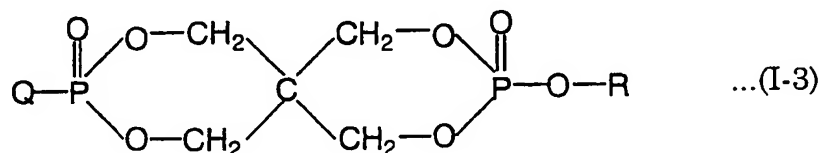
10 6～15のアリール基を示す。

27. 荷重たわみ温度が85℃以上である請求項26記載の難燃性樹脂組成物。

28. 前記請求項1、11、15、19、23または26のいずれか記載の難燃

15 性樹脂組成物より形成された成形品。

29. 下記一般式(I-3)で表されるリン含有化合物。



20 但し式中QおよびRは同一もしくは異なり、炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。

30. 前記一般式 (I-3) において、Qは炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数7～20のアラルキル基を示しかつRは炭素数6～15のアリール基を示す請求項29記載のリン含有化合物。

5 31. 前記一般式 (I-3) で表されるリン含有化合物よりなる難燃剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L51/04, C08L101/00, C08K5/521

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L51/04, C08L101/00, C08K5/521

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-079048, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 04 May, 1985 (04.05.85), Claims; page 2, lower right column, line 1 to 5; page 4, lower right column, line 2 to page 5, lower right column, the 3 rd line from the bottom; page 8, upper left column, line 11 to upper right column, line 7	1-31
Y	Claims; page 2, lower right column, line 1 to 5; page 4, lower right column, line 2 to page 5, lower right column, the 3 rd line from the bottom; page 8, upper left column, line 11 to upper right column, line 7 (Family: none)	1-31
X	JP, 11-256022, A (Teijin Chem. Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claims; Par. Nos. 0024, 0072	1-31
Y	Claims; Par. Nos. 0024, 0072 (Family: none)	1-31
X	JP, 05-295249, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93), Claims; Par. Nos. 0012, 0022, 0024 to 0026	1-31
Y	Claims; Par. Nos. 0012, 0022, 0024 to 0026 (Family: none)	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search.
10 October, 2000 (10.10.00)Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 06-179823, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 June, 1994 (28.06.94), Claims; Par. Nos. 0015, 0029, 0032 to 0033, 0035	1-31
Y	Claims; Par. Nos. 0015, 0029, 0032 to 0033, 0035 (Family: none)	1-31
X	JP, 09-241422, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; Par. Nos. 0018, 0049 to 0055	1-31
Y	Claims; Par. Nos. 0018, 0049 to 0055 (Family: none)	1-31
X	US, 4162278, A (American Cyanamid Company), 24 July, 1979 (24.07.79), Claims	1-31
Y	Claims & JP, 54-143460, A, Claims & DE, 2916972, A1	1-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L51/04, C08L101/00, C08K5/521

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L51/04, C08L101/00, C08K5/521

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 60-079048, A (日本合成ゴム株式会社) 4. 5月. 1985 (04. 05. 85) 特許請求の範囲、第2頁右下欄第1行~第5行、第4頁右下欄第2行~第5頁右下欄下から第3行、第8頁左上欄第11行~右上欄第7行	1-31
Y	特許請求の範囲、第2頁右下欄第1行~第5行、第4頁右下欄第2行~第5頁右下欄下から第3行、第8頁左上欄第11行~右上欄第7行 ファミリーなし	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 10. 00

国際調査報告の発送日

17.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-256022, A (帝人化成株式会社) 21. 9月. 1999 (21. 09. 99) 特許請求の範囲、段落0024、段落0072	1-31
Y	特許請求の範囲、段落0024、段落0072 ファミリーなし	1-31
X	JP, 05-295249, A (旭化成工業株式会社) 9. 11月. 1993 (09. 11. 93) 特許請求の範囲、段落0012、段落0022、段落0024-0026	1-31
Y	特許請求の範囲、段落0012、段落0022、段落0024-0026 ファミリーなし	1-31
X	JP, 06-179823, A (旭化成工業株式会社) 28. 6月. 1994 (28. 06. 94) 特許請求の範囲、段落0015、段落0029、段落0032-0033、段落0035	1-31
Y	特許請求の範囲、段落0015、段落0029、段落0032-0033、段落0035 ファミリーなし	1-31
X	JP, 09-241422, A (旭化成工業株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲、段落0018、段落0049-0055	1-31
Y	特許請求の範囲、段落0018、段落0049-0055 ファミリーなし	1-31
X	US, 4162278, A (American Cyanamid Company) 24. 7月. 1979 (24. 07. 79) 特許請求の範囲	1-31
Y	特許請求の範囲 & JP, 54-143460, A、特許請求の範囲 & DE, 2916972, A1	1-31